

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 932 709 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
29.01.2003 Bulletin 2003/05

(51) Int Cl.7: **D01F 2/00**, D01F 2/02,
D01F 2/28

(21) Numéro de dépôt: **97910443.7**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP97/05675

(22) Date de dépôt: **15.10.1997**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 98/017847 (30.04.1998 Gazette 1998/17)

(54) **AGENT COAGULANT AQUEUX POUR SOLUTIONS CRISTAL-LIQUIDE A BASE DE MATIERES
CELLULOSIQUES**

WÄSSRIGE KOAGULATIONSMITTEL FÜR FLÜSSIGKRISTALLLÖSUNGEN AUS
CELLULOSEMATERIALEN

COAGULATING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL SOLUTIONS WITH BASE OF CELLULOSE
SUBSTANCES

(84) Etats contractants désignés:
AT DE ES FR GB IT NL

- **HUSTON, Rima**
CH-8057 Zurich (CH)
- **CIZEK, Vlastimil**
CH-8052 Zurich (CH)

(30) Priorité: **18.10.1996 FR 9612870**

(43) Date de publication de la demande:
04.08.1999 Bulletin 1999/31

(74) Mandataire: **Ribière, Joel**
Michelin & Cie
Service SGD/LG/PI-LAD
63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR)

(73) Titulaire: **MICHELIN RECHERCHE ET
TECHNIQUE S.A.**
CH-1763 Granges-Paccot (CH)

(56) Documents cités:
WO-A-85/05115 **WO-A-96/06207**
WO-A-96/09356 **FR-A- 2 465 763**
NL-C- 54 859

(72) Inventeurs:
• **MERALDI, Jean-Paul**
CH-8050 Zurich (CH)

EP 0 932 709 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention se rapporte aux matières cellulosiques, i.e. à la cellulose ou aux dérivés de la cellulose, aux solutions cristal-liquide à base de telles matières cellulosiques, en particulier aux solutions filables capables de donner après coagulation des articles filés tels que des fibres ou des films, à ces articles filés eux-mêmes, ainsi qu'aux procédés pour obtenir de tels articles filés.

[0002] L'invention concerne plus particulièrement un agent coagulant aqueux apte à coaguler les solutions cristal-liquide à base de matières cellulosiques, l'utilisation d'un tel agent coagulant pour la coagulation de telles solutions, notamment dans un procédé de filage, ainsi qu'une fibre cellulosique nouvelle présentant une combinaison inattendue de caractéristiques mécaniques.

[0003] Il est connu depuis longtemps que la réalisation de solutions cristal-liquide est essentielle pour l'obtention par filage de fibres à hautes ou très hautes propriétés mécaniques, comme l'ont montré notamment les brevets US-A-3 767 756 portant sur les fibres aramides, et US-A-4 746 694 portant sur les fibres de polyesters aromatiques. Le filage de solutions cristal-liquide de cellulose permet également d'obtenir des fibres à hautes propriétés mécaniques, notamment par les procédés dits de "dry-jet-wet spinning", comme décrit par exemple dans les demandes de brevet internationales PCT/CH85/00065 et PCT/CH95/00206 pour des solutions cristal-liquide à base de cellulose et d'au moins un acide phosphorique.

[0004] La demande de brevet PCT/CH85/00065, publiée sous le No WO85/05115, ou les brevets équivalents EP-B-179 822 et US-A-4 839 113, décrivent l'obtention de solutions de filage à base de formiate de cellulose, par réaction de la cellulose avec de l'acide formique et de l'acide phosphorique, ces solutions présentant un état de cristal-liquide. Ces documents décrivent également le filage de ces solutions, selon la technique dite de "dry-jet-wet spinning", pour l'obtention de fibres en formiate de cellulose, ainsi que des fibres en cellulose régénérées à partir de ces fibres en formiate.

[0005] La demande de brevet PCT/CH95/00206, publiée sous le No WO96/09356, décrit un moyen pour dissoudre directement, sans acide formique, de la cellulose dans un agent solvant afin d'obtenir une solution cristal-liquide, cet agent solvant contenant plus de 85 % en poids d'au moins un acide phosphorique. Les fibres obtenues après filage de cette solution sont des fibres en cellulose non régénérée.

[0006] Comparées à des fibres cellulosiques conventionnelles telles que les fibres rayonne ou viscose, ou à d'autres fibres conventionnelles non cellulosiques telles que les fibres de nylon ou de polyester par exemple, toutes filées à partir de liquides optiquement isotropes, les fibres de cellulose décrites dans ces deux demandes WO85/0511 et WO96/09356 se caractérisent par une

structure beaucoup plus ordonnée ou orientée, en raison du caractère cristal-liquide des solutions de filage dont elles sont issues. Elles présentent de très hautes propriétés mécaniques en extension, notamment des ténacités de l'ordre de 80 à 120 cN/tex, voire plus, et des modules initiaux pouvant dépasser 2500 à 3000 cN/tex.

[0007] Cependant, les procédés décrits dans les deux demandes ci-dessus pour l'obtention de ces fibres à très hautes propriétés mécaniques présentent un même inconvénient: l'étape de coagulation est conduite dans de l'acétone.

[0008] Or, l'acétone est un produit relativement coûteux, volatil, présentant en outre des risques d'explosion qui nécessitent des mesures de sécurité particulières. De tels inconvénients ne sont d'ailleurs pas propres à l'acétone, mais communs en fait à de nombreux solvants organiques utilisés dans l'industrie du filage, en particulier comme agents coagulants.

[0009] Il était donc tout à fait souhaitable de trouver une alternative à l'emploi d'acétone en la remplaçant par un agent coagulant plus avantageux du point de vue industriel et plus facile d'emploi, même au prix d'une diminution de certaines caractéristiques mécaniques des fibres obtenues, d'autant plus que les très hautes propriétés mécaniques décrites ci-dessus peuvent être surabondantes pour certaines applications techniques.

[0010] Certes, il s'est avéré techniquement possible de remplacer l'acétone par de l'eau pour coaguler les solutions cristal-liquide décrites dans les deux demandes WO85/05115 et WO96/09356 précitées. Mais l'expérience a montré que l'emploi d'eau en lieu et place de l'acétone conduisait à des difficultés de filage et à des fibres cellulosiques ayant des ténacités très faibles comparées à celles décrites ci-dessus, ces ténacités ne dépassant guère 30-35 cN/tex, n'atteignant au plus que 35-40 cN/tex lorsque la fibre en cours de formation est soumise par exemple à des contraintes de tension particulièrement élevées, nuisibles par ailleurs à la qualité du produit obtenu. De telles valeurs de 30 à 40 cN/tex sont dans tous les cas inférieures aux ténacités connues d'une fibre conventionnelle du type rayonne (40-50 cN/tex), pourtant obtenue à partir d'une solution de filage non cristal-liquide, i.e. optiquement isotrope.

[0011] Ainsi, pour le filage des solutions cristal-liquide à base de matières cellulosiques, l'eau s'est révélée un agent coagulant incapable de produire des fibres présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes, en particulier une ténacité au moins égale à celle d'une fibre rayonne conventionnelle, pour des applications techniques, par exemple pour le renforcement d'articles en caoutchouc ou de pneumatiques.

[0012] Un premier but de la présente invention est de proposer un nouvel agent coagulant, à base d'eau, plus avantageux du point de vue industriel que l'acétone et plus efficace que l'eau seule, capable de produire des fibres dont les propriétés de ténacité et de module sont nettement améliorées par rapport à celles de fibres coa-

gulées simplement avec de l'eau.

[0013] L'agent coagulant aqueux de l'invention, apte à coaguler une solution cristal-liquide à base de matières cellulosiques, est caractérisé en ce qu'il comporte au moins un additif soluble dans l'eau choisi dans le groupe constitué par l'ammoniac, les amines ou les sels de ces composés, l'additif étant tel que le pH dudit agent coagulant est supérieur à 6.

[0014] L'invention concerne également un procédé de filage d'une solution cristal-liquide à base de matières cellulosiques, pour l'obtention d'un article filé, mis en oeuvre avec un agent coagulant conforme à l'invention.

[0015] Un autre but de l'invention est de proposer une fibre cellulosique nouvelle pouvant être obtenue par le procédé conforme à l'invention ; cette fibre nouvelle, comparée à une fibre rayonne conventionnelle, a une ténacité au moins égale sinon supérieure, une résistance à la fatigue comparable, le tout combiné à un module initial en extension nettement plus élevé.

[0016] La fibre cellulosique de l'invention a les caractéristiques suivantes :

- sa ténacité T est supérieure à 40 cN/tex ;
- son module initial en extension Mi est supérieur à 1200 cN/tex ;
- sa déchéance en force-rupture ΔF après 350 cycles de fatigue au test dit "test de barreau", sous un taux de compression de 3,5 % et une contrainte de tension de 0,25 cN/tex, est inférieure à 30 %.

[0017] L'invention concerne en outre les produits suivants:

- les assemblages de renforcement comportant au moins un article filé conforme à l'invention, par exemple des câbles, des retors, des fibres multifilamentaires tordues sur elles-mêmes, de tels assemblages de renforcement pouvant être par exemple hybrides, composites, i.e. comportant des éléments de natures différentes, éventuellement non conformes à l'invention ;
- les articles renforcés par au moins un article filé et/ou un assemblage conformes à l'invention, ces articles étant par exemple des articles en caoutchouc (s) ou en matière(s) plastique(s), par exemple des nappes, des courroies, des tuyaux, des enveloppes de pneumatiques, en particulier des armatures de carcasse de pneumatique.

[0018] L'invention, ainsi que ses avantages, seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples non limitatifs qui suivent.

I. MESURES ET TESTS UTILISES

I-1. Degré de substitution

- [0019]** Le degré de substitution (noté DS) des fibres régénérées à partir d'un dérivé cellulosique, par exemple à partir du formiate de cellulose, est mesuré de manière connue, comme indiqué ci-après : environ 400 mg de fibre sont coupés en morceaux de 2 à 3 cm de long, puis pesés avec précision et introduits dans un Erlenmeyer de 100 ml contenant 50 ml d'eau. On ajoute 1 ml de soude normale (NaOH 1N). L'ensemble est mélangé à température ambiante, pendant 15 minutes. On régénère ainsi complètement la cellulose en transformant en groupes hydroxyle les derniers groupes substituants qui avaient résisté au traitement de régénération sur fibres continues. La soude en excès est titrée avec une solution d'acide chlorhydrique décimale (HCl 0,1 N), et on en déduit ainsi le degré de substitution.

I-2. Propriétés optiques des solutions

- [0020]** L'isotropie ou l'anisotropie optique des solutions est déterminée en plaçant une goutte de solution à étudier entre polariseur et analyseur linéaires croisés d'un microscope optique de polarisation, puis en observant cette solution au repos, c'est-à-dire en l'absence de contrainte dynamique, à la température ambiante.
- [0021]** De manière connue, une solution optiquement anisotrope, dite aussi cristal-liquide, est une solution qui dépolarise la lumière, c'est-à-dire qui présente, ainsi placée entre polariseur et analyseur linéaires croisés, une transmission de la lumière (texture colorée). Une solution optiquement isotrope, c'est-à-dire qui n'est pas cristal-liquide, est une solution qui, dans les mêmes conditions d'observation, ne présente pas la propriété de dépolarisation ci-dessus, le champ du microscope restant noir.

I-3. Propriétés mécaniques des fibres

- [0022]** Par "fibres", on entend ici des fibres multifilamentaires (encore appelées "filés"), constituées de manière connue d'un grand nombre de filaments élémentaires de faible diamètre (faible titre). Toutes les propriétés mécaniques ci-après sont mesurées sur des fibres ayant été soumises à un conditionnement préalable. Par "conditionnement préalable", on entend le stockage des fibres pendant au moins 24 heures, avant mesure, dans une atmosphère standard selon la norme européenne DIN EN20139 (température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$; hygrométrie de $65 \pm 2\%$). Pour des fibres en matières cellulosiques, un tel conditionnement préalable permet de stabiliser leur taux d'humidité à un niveau d'équilibre inférieur à 15 % en poids de fibre sèche.

- [0023]** Le titre des fibres est déterminé sur au moins trois échantillons, chacun correspondant à une longueur de 50 m, par pesée de cette longueur de fibre. Le

titre est donné en tex (poids en grammes de 1000 m de fibre).

[0024] Les propriétés mécaniques en extension (ténacité, module initial, allongement à la rupture) sont mesurées de manière connue à l'aide d'une machine de traction ZWICK GmbH & Co (Allemagne) de type 1435 ou de type 1445. Les fibres, après avoir reçu une faible torsion de protection préalable (angle d'hélice de 6° environ), subissent une traction sur une longueur initiale de 400 mm à une vitesse nominale de 200 mm/min, ou à une vitesse de 50 mm/min si leur allongement à la rupture ne dépasse pas 5 %. Tous les résultats donnés sont une moyenne sur 10 mesures.

[0025] La ténacité (force-rupture divisée par le titre), notée T, et le module initial en extension, noté Mi, sont indiqués en cN/tex (centinewton par tex). Le module initial Mi est défini comme la pente de la partie linéaire de la courbe Force-Allongement, qui intervient juste après une prétension standard de 0,5 cN/tex. L'allongement à la rupture, noté Ar, est indiqué en pourcentage (%).

I-4. Résistance au "test de barreau"

[0026] Un test simple dit "test de barreau" est mis en oeuvre pour déterminer la résistance à la fatigue des fibres étudiées.

[0027] On utilise pour ce test un court tronçon de fibre (longueur d'au moins 600 mm) qui a été soumise à un conditionnement préalable, le test étant conduit à la température ambiante (environ 20°C). Ce tronçon, soumis à une tension de 0,25 cN/tex grâce à un poids constant fixé à une de ses extrémités libre, est tendu sur un barreau en acier poli, et courbé autour de ce dernier selon un angle de courbure de 90 degrés environ. Un dispositif mécanique auquel est fixée l'autre extrémité du tronçon de fibre assure le glissement forcé et répété de la fibre sur le barreau en acier poli, selon un mouvement linéaire alternatif de fréquence (100 cycles par minute) et d'amplitude (30 mm) déterminées. Le plan vertical contenant l'axe de la fibre se trouve toujours sensiblement perpendiculaire au plan vertical contenant le barreau qui est lui-même horizontal.

[0028] Le diamètre du barreau est choisi pour provoquer une compression de 3,5 % lors de chaque passage des filaments de la fibre autour du barreau. A titre d'exemple, on utilise un barreau de diamètre 360 µm (micromètre) pour une fibre dont le diamètre moyen des filaments est de 13 µm (soit un titre filamentaire moyen de 0,20 tex, pour une densité de cellulose égale à 1,52).

[0029] On arrête le test au bout de 350 cycles et on mesure la déchéance de la force-rupture après fatigue, notée ΔF, selon l'équation:

$$\Delta F (\%) = 100 [F_0 - F_1] / F_0$$

[0030] F_0 étant la force-rupture de la fibre avant fatigue et F_1 sa force-rupture après fatigue.

II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

[0031] On décrit tout d'abord les conditions de préparation des solutions cristal-liquide à base de matières cellulosiques (§ II-1), puis les conditions de filage de ces solutions pour l'obtention de fibres (§ II-2).

II-1. Préparation des solutions

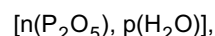
[0032] Les solutions cristal-liquide sont préparées de manière connue, en dissolvant les matières cellulosiques dans un solvant ou un mélange solvant approprié - dit "solvant de filage" - comme indiqué par exemple dans les demandes WO85/05115 et WO96/09356 précitées.

[0033] Par "solution", on entend ici de manière connue une composition liquide homogène dans laquelle aucune particule solide n'est visible à l'oeil nu. Par "solution cristal-liquide", on entend une solution optiquement anisotrope à température ambiante (20°C environ) et au repos, i.e. en l'absence de toute contrainte dynamique.

[0034] De manière préférentielle, l'agent coagulant de l'invention est utilisé pour coaguler des solutions cristal-liquide contenant au moins un acide, cet acide appartenant plus préférentiellement au groupe constitué par l'acide formique, l'acide acétique, les acides phosphoriques, ou les mélanges de ces acides.

[0035] L'agent coagulant de l'invention peut être avantageusement utilisé pour coaguler:

- les solutions cristal-liquide de dérivés cellulosiques à base d'au moins un acide phosphorique, ces solutions étant notamment des solutions d'esters de cellulose, en particulier des solutions de formiate de cellulose, telles que décrites par exemple dans la demande WO85/05115 précitée, réalisées en mélangeant de la cellulose, de l'acide formique et de l'acide phosphorique (ou un liquide à base d'acide phosphorique), l'acide formique étant l'acide d'estérification, l'acide phosphorique étant le solvant du formiate de cellulose;
- les solutions cristal-liquide de cellulose à base d'au moins un acide phosphorique telles que décrites par exemple dans la demande WO96/09356 précitée, préparées en dissolvant directement la cellulose, c'est-à-dire sans dérivation, dans un solvant approprié contenant plus de 85 % en poids d'au moins un acide phosphorique répondant à la formule moyenne suivante:



avec: $0,33 < (n/p) < 1,0$.

[0036] La cellulose de départ peut se présenter sous

différentes formes connues, notamment sous forme d'une poudre, préparée par exemple par pulvérisation d'une plaque de cellulose à l'état brut. De préférence, sa teneur initiale en eau est inférieure à 10 % en poids, et son DP (degré de polymérisation) est compris entre 500 et 1000.

[0037] Les moyens de malaxage appropriés pour l'obtention d'une solution sont connus de l'homme du métier: ils doivent être aptes à pétrir, malaxer correctement, de préférence à une vitesse réglable, la cellulose et les acides jusqu'à l'obtention de la solution. Le malaxage peut être conduit par exemple dans un mélangeur comportant des bras en Z, ou dans un mélangeur à vis en continu. Ces moyens de malaxage sont de préférence équipés d'un dispositif d'évacuation sous vide et d'un dispositif de chauffage et de refroidissement permettant d'ajuster la température du mélangeur et de son contenu, afin d'accélérer par exemple les opérations de dissolution, ou de contrôler la température de la solution en cours de formation.

[0038] A titre d'exemple, pour une solution de formiate de cellulose, on peut utiliser le mode opératoire suivant: on introduit dans un malaxeur à double enveloppe, comportant des bras en Z et une vis d'extrusion, un mélange approprié d'acide orthophosphorique (cristallin à 99 %) et d'acide formique. On ajoute ensuite de la poudre de cellulose (dont l'humidité est en équilibre avec l'humidité ambiante de l'air) ; le tout est mélangé pendant une période d'environ 1 à 2 heures, par exemple, la température du mélange étant maintenue entre 10 et 20°C, jusqu'à l'obtention d'une solution. Pour une solution conforme à la demande WO96/09356, on pourra procéder de la même façon, en remplaçant l'acide formique par exemple par un acide polyphosphorique.

[0039] Les solutions ainsi obtenues sont prêtes à filer, elles peuvent être transférées directement, par exemple par l'intermédiaire d'une vis d'extrusion placée à la sortie du mélangeur, vers une machine de filage pour y être filées, sans autre transformation préalable que des opérations habituelles telles que des étapes de dégazage ou de filtration par exemple.

II-2. Filage des solutions

[0040] En sortie des moyens de malaxage et de dissolution, la solution est transférée de manière connue vers un bloc de filage où elle alimente une pompe de filature. A partir de cette pompe de filature, on extrude la solution à travers au moins une filière, précédée d'un filtre. Au cours du cheminement jusqu'à la filière, la solution est progressivement amenée à la température de filage désirée.

[0041] Chaque filière peut comporter un nombre variable de capillaires d'extrusion, par exemple un seul capillaire en forme de fente pour le filage d'un film, ou dans le cas d'une fibre plusieurs centaines de capillaires, par exemple de forme cylindrique (diamètre de 50 à 80 micromètres par exemple). On considérera à partir de

maintenant le cas général du filage d'une fibre multifilaire.

[0042] En sortie de filière, on obtient donc un extrudat liquide de solution, constitué d'un nombre variable de veines liquides élémentaires. De préférence, les solutions sont filées selon la technique dite de "dry-jet-wet-spinning" utilisant une couche fluide non coagulante, en général de l'air ("air-gap"), placée entre la filière et les moyens de coagulation. Chaque veine liquide élémentaire est étirée dans cet air-gap, d'un facteur généralement compris entre 2 et 10 (facteur d'étirage au filage), avant de pénétrer dans la zone de coagulation, l'épaisseur de l'air-gap pouvant varier dans une large mesure, selon les conditions particulières de filage, par exemple de 10 mm à 100 mm.

[0043] Après traversée de la couche non coagulante ci-dessus, les veines liquides étirées pénètrent dans un dispositif de coagulation où elles entrent alors au contact de l'agent coagulant. Sous l'action de ce dernier, elles se transforment, par précipitation des matières celluloses (cellulose ou dérivé cellulosique) en filaments solides qui forment ainsi une fibre. Les dispositifs de coagulation à employer sont des dispositifs connus, composés par exemple de bains, tuyaux et/ou cabines, contenant l'agent coagulant et dans lesquels circule la fibre en cours de formation. On utilise de préférence un bain de coagulation disposé sous la filière, en sortie de la couche non coagulante. Ce bain est généralement prolongé à sa base par un tube cylindrique vertical, dit "tube de filage", dans lequel passe la fibre coagulée et circule l'agent coagulant.

[0044] Par "agent coagulant", on entend de manière connue un agent apte à coaguler une solution, c'est-à-dire un agent susceptible de faire précipiter rapidement le polymère en solution, en d'autres termes de le séparer rapidement de son solvant ; l'agent coagulant doit être à la fois un non-solvant du polymère et un bon solvant du solvant du polymère.

[0045] Conformément à l'invention, l'agent coagulant utilisé est un agent coagulant aqueux comportant au moins un additif soluble dans l'eau choisi dans le groupe constitué par l'ammoniac, les amines ou les sels de ces composés, l'additif étant tel que le pH dudit agent coagulant est supérieur à 6.

[0046] Parmi les additifs répondant à la définition ci-dessus, on citera par exemple l'ammoniaque (ammoniac aqueux), des amines aliphatiques ou hétérocycliques telles que l'éthanolamine, la diéthanoline, la triéthanoline, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylamine, l'imidazole, le 1-méthyl imidazole, la morpholine, la pipérazine, les amines préférentielles étant des amines primaires ou secondaires comportant de 1 à 5 atomes de carbone.

[0047] De préférence, on utilise comme additif un sel d'ammonium, organique ou inorganique, et plus préférentiellement un sel choisi dans le groupe constitué par les formiates, les acétates et les phosphates d'ammonium, les sels mixtes de ces composés, ou les mélanges

de ces constituants, ce sel d'ammonium pouvant être en particulier un sel d'un acide présent dans la solution cristal-liquide, par exemple $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HCOONH_4 .

[0048] Parmi les sels d'ammonium ne convenant pas (pH de l'agent coagulant non supérieur à 6), on citera notamment $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 .

[0049] L'agent coagulant de l'invention est préférentiellement mis en oeuvre sur des solutions cristal-liquide à base de cellulose ou de formiate de cellulose dissous dans au moins un acide phosphorique, telles que décrites par exemple dans les demandes WO85/05115 et WO96/09356 précitées : on utilise alors avantageusement l'orthophosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

[0050] La concentration en additif de l'agent coagulant (notée Ca) peut varier dans une large mesure, par exemple de 2 à 25 % (% en poids total d'agent coagulant), voire plus, selon les conditions particulières de réalisation de l'invention.

[0051] Concernant la température de l'agent coagulant (notée Tc ci-après), on a observé que des températures basses, notamment voisines de 0°C, pouvaient dans certains cas entraîner le collage entre eux de certains filaments au cours de leur formation ("married filaments"). Ceci perturbe les opérations de filage et est généralement préjudiciable à la qualité du filé obtenu ; ainsi, de préférence, l'agent coagulant de l'invention est utilisé à une température Tc supérieure à 10°C, plus préférentiellement voisine de la température ambiante (20°C) ou supérieure. On a constaté que l'ajout d'un tensio-actif, par exemple de l'isopropanol ou des savons à base de phosphate, était une autre solution possible pour supprimer ou tout du moins réduire les difficultés ci-dessus.

[0052] Selon le procédé conforme à l'invention, le taux de solvant de filage apporté par la solution dans l'agent coagulant est de préférence maintenu à un niveau inférieur à 10 %, de manière encore plus préférentielle inférieur à 5 % (% en poids total d'agent coagulant), en tout cas contrôlé de manière à ce que le pH dudit agent coagulant soit, conformément à l'invention, supérieur à 6.

[0053] La profondeur totale d'agent coagulant traversée par les filaments en cours de formation dans le bain de coagulation, mesurée de l'entrée du bain jusqu'à l'entrée du tube de filage, peut varier dans une large mesure, par exemple de quelques millimètres à plusieurs centimètres. Néanmoins, on a observé qu'une profondeur trop faible d'agent coagulant pouvait entraîner elle aussi la formation de "married filaments" ; ainsi, de préférence, la profondeur de l'agent coagulant est choisie supérieure à 20 mm.

[0054] L'homme du métier saura définir l'agent coagulant le plus approprié en fonction des caractéristiques particulières de la solution cristal-liquide à coaguler, et saura adapter des paramètres tels que concentration en additif, température ou profondeur d'agent coagulant,

aux conditions particulières de mise en oeuvre de l'invention, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

[0055] De préférence, l'agent coagulant conforme à l'invention est utilisé dans un procédé de filage dit de "dry-jet-wet-spinning", comme décrit précédemment, mais il pourrait être utilisé également dans d'autres procédés de filage, par exemple un procédé dit de "wet-spinning", c'est-à-dire un procédé de filage dans lequel la filière est immergée dans l'agent coagulant.

[0056] En sortie des moyens de coagulation, la fibre est reprise sur un dispositif d'entraînement, par exemple sur des cylindres motorisés, pour être lavée de manière connue, de préférence avec de l'eau, par exemple dans des bains ou des cabines. Après lavage, la fibre est séchée par tout moyen convenable, par exemple par défilement en continu sur des rouleaux chauffants maintenus de préférence à une température inférieure à 200°C.

[0057] Dans le cas d'une fibre en dérivé cellulosique, on peut aussi traiter directement la fibre lavée, mais non séchée, à travers des bains de régénération, par exemple dans une solution aqueuse de soude, afin de régénérer la cellulose et d'aboutir après lavage et séchage à une fibre en cellulose régénérée.

III. EXEMPLES DE REALISATION

[0058] Les exemples qui suivent, conformes ou non conformes à l'invention, sont des exemples de réalisation de fibres par filage de solutions cristal-liquide de cellulose ou de formiate de cellulose ; ces solutions connues sont préparées conformément à la description du chapitre II précédent.

[0059] Dans tous ces exemples, sauf indications différentes, les pourcentages des compositions des solutions ou des agents coagulants sont des pourcentages en poids total de solution ou d'agent coagulant, respectivement. Les valeurs de pH indiquées sont les valeurs mesurées au pH-mètre. encore plus préférentielle inférieur à 5 % (% en poids total d'agent coagulant), en tout cas contrôlé de manière à ce que le pH dudit agent coagulant soit, conformément à l'invention, supérieur à 6.

[0060] La profondeur totale d'agent coagulant traversée par les filaments en cours de formation dans le bain de coagulation, mesurée de l'entrée du bain jusqu'à l'entrée du tube de filage, peut varier dans une large mesure, par exemple de quelques millimètres à plusieurs centimètres. Néanmoins, on a observé qu'une profondeur trop faible d'agent coagulant pouvait entraîner elle aussi la formation de "married filaments" ; ainsi, de préférence, la profondeur de l'agent coagulant est choisie supérieure à 20 mm.

[0061] L'homme du métier saura définir l'agent coagulant le plus approprié en fonction des caractéristiques particulières de la solution cristal-liquide à coaguler, et saura adapter des paramètres tels que concentration en additif, température ou profondeur d'agent coagulant,

aux conditions particulières de mise en oeuvre de l'invention, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

[0062] De préférence, l'agent coagulant conforme à l'invention est utilisé dans un procédé de filage dit de "dry-jet-wet-spinning", comme décrit précédemment, mais il pourrait être utilisé également dans d'autres procédés de filage, par exemple un procédé dit de "wet-spinning", c'est-à-dire un procédé de filage dans lequel la filière est immergée dans l'agent coagulant.

[0063] En sortie des moyens de coagulation, la fibre est reprise sur un dispositif d'entraînement, par exemple sur des cylindres motorisés, pour être lavée de manière connue, de préférence avec de l'eau, par exemple dans des bains ou des cabines. Après lavage, la fibre est séchée par tout moyen convenable, par exemple par défilement en continu sur des rouleaux chauffants maintenus de préférence à une température inférieure à 200°C.

[0064] Dans le cas d'une fibre en dérivé cellulosique, on peut aussi traiter directement la fibre lavée, mais non séchée, à travers des bains de régénération, par exemple dans une solution aqueuse de soude, afin de régénérer la cellulose et d'aboutir après lavage et séchage à une fibre en cellulose régénérée.

III. EXEMPLES DE REALISATION

[0065] Les exemples qui suivent, conformes ou non conformes à l'invention, sont des exemples de réalisation de fibres par filage de solutions cristal-liquide de cellulose ou de formiate de cellulose ; ces solutions connues sont préparées conformément à la description du chapitre II précédent.

[0066] Dans tous ces exemples, sauf indications différentes, les pourcentages des compositions des solutions ou des agents coagulants sont des pourcentages en poids total de solution ou d'agent coagulant, respectivement. Les valeurs de pH indiquées sont les valeurs mesurées au pH-mètre.

ESSAI 1

[0067] Dans ce premier essai, une solution cristal-liquide de formiate de cellulose est préparée à partir de 22 % de cellulose en poudre (DP initial de 600), de 61 % d'acide orthophosphorique (cristallin à 99 %) et de 17 % d'acide formique. Après mise en solution (1 h de mélangeage), la cellulose présente un DS (degré de substitution) de 33 % et un DP (degré de polymérisation, mesuré de manière connue) d'environ 480.

[0068] La solution est ensuite filée, sauf indication différente, selon les conditions générales décrites au § II-2. précédent, à travers une filière constituée de 250 trous (capillaires de diamètre 65 µm), à une température de filage de 50°C environ ; les veines liquides ainsi formées sont étirées (facteur d'étirage au filage égal à 6) dans un air-gap de 25 mm puis sont coagulées au con-

tact de divers agents coagulants (profondeur traversée: 30 mm), conformes ou non à l'invention, sans utiliser d'agent tensio-actif. Les fibres en formiate de cellulose ainsi obtenues sont lavées à l'eau (15°C), puis envoyées en continu sur une ligne de régénération, à une vitesse de 150 m/min, pour y être régénérées dans une solution aqueuse de soude à température ambiante (concentration en soude: 30 % en poids), lavées avec de l'eau (15°C) et enfin séchées par passage sur des cylindres chauffants (180°C) pour ajuster leur taux d'humidité à moins de 15 %.

[0069] Les fibres en cellulose régénérée (DS inférieur à 2 %) ainsi obtenues ont un titre de 47 tex pour 250 filaments (soit environ 0,19 tex par filament), et les propriétés mécaniques suivantes:

- exemple 1A : avec un agent coagulant non conforme à l'invention constitué d'eau seule, utilisé à une température Tc de 20°C:

T = 34 cN/tex ;
Mi = 1430 cN/tex ;
Ar = 5,1 %.

- exemple 1B : avec un agent coagulant conforme à l'invention constitué d'une solution aqueuse contenant 10 % de Na(NH₄)HPO₄ - pH = 8,1 - maintenue à une température Tc de 20°C:

T = 41 cN/tex ;
Mi = 1935 cN/tex ;
Ar = 4,7 %.

Par rapport au témoin (exemple 1A), on constate une augmentation de ténacité de plus de 20 % et une augmentation de module initial de 35 %.

- exemple 1C : avec un agent coagulant aqueux conforme à l'invention, constitué d'eau et de 20 % de (NH₄)₂HPO₄ - pH = 8,1 - utilisé à une température Tc de 20°C:

T = 49 cN/tex ;
Mi = 1960 cN/tex ;
Ar = 6,4 %.

On constate ici que la ténacité de la fibre coagulée selon l'invention est augmentée de 44 % et son module initial de 37 %, par rapport au témoin coagulé avec de l'eau seule.

- exemple 1D : avec le même agent coagulant que pour l'exemple 1A, mais utilisé à une température Tc proche de 0°C (+ 1°C):

T = 39 cN/tex ;
Mi = 1650 cN/tex ;
Ar = 5,0 %.

- exemple 1E : avec le même agent coagulant que pour l'exemple 1C, mais utilisé à une température Tc de 0°C :

T = 52 cN/tex ;
Mi = 1975 cN/tex ;
Ar = 4,7 %.

La ténacité obtenue ici est supérieure à 50 cN/tex, améliorée de 30 % par rapport au témoin non conforme à l'invention (exemple 1D), le module est augmenté de 20 %. On constate donc dans cet essai que ténacité et module initial peuvent être augmentés, que l'agent coagulant soit d'ailleurs conforme ou non à l'invention, en abaissant la température Tc à des valeurs voisines de 0°C ; néanmoins, on a observé pour de telles températures la formation de filaments collés ("married filaments").

ESSAI 2:

[0070] Dans ce second essai, une solution cristalline est préparée à partir de cellulose (22 %), d'acide orthophosphorique (66 %) et d'acide formique (12 %). Après mise en solution, la cellulose présente un DS de 29 % et un DP d'environ 490. Cette solution est ensuite filée comme indiqué pour l'essai 1, sauf indication différente, en utilisant dans tous les exemples un agent coagulant conforme à l'invention ayant le même additif: solutions aqueuses de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, avec des concentrations en additif Ca et des températures Tc qui varient.

[0071] Les fibres en cellulose régénérée (DS entre 0 et 1 %) ainsi obtenues ont un titre de 47 tex pour 250 filaments et les propriétés mécaniques suivantes:

- exemple 2A : avec Ca = 2,4 % ; pH = 8,0 ; Tc = 10°C,

T = 48 cN/tex ;
Mi = 1820 cN/tex ;
Ar = 5,9 %.

- exemple 2B : avec Ca = 2,4 % ; pH = 8,0 ; Tc = 20°C ,

T = 44 cN/tex ;
Mi = 1725 cN/tex ;
Ar = 6,6 %.

- exemple 2C : avec Ca = 5 % ; pH = 8,0 ; Tc = 10°C ,

T = 46 cN/tex ;
Mi = 1870 cN/tex ;
Ar = 5,2 %.

- exemple 2D : avec Ca = 12 % ; pH = 8,1 ; Tc = 0°C ,

T = 49 cN/tex ;
Mi = 2135 cN/tex ;

Ar = 4,5 % .

- exemple 2E : avec Ca = 12 % ; pH = 8,1 ; Tc = 20°C ,

T = 44 cN/tex ;
Mi = 1765 cN/tex ;
Ar = 6,5 %.

- exemple 2F : avec Ca = 20 % ; pH = 8,2 ; Tc = 1°C ,

T = 62 cN/tex ;
Mi = 2215 cN/tex ;
Ar = 5,6 % .

- exemple 2G : avec Ca = 20 % ; pH = 8,2 ; Tc = 30°C ,

T = 47 cN/tex ;
Mi = 1770 cN/tex ;
Ar = 7,3 % .

[0072] On constate dans cet essai qu'à partir d'un même additif, il est possible de faire varier la ténacité des fibres de 44 à 62 cN/tex, leur module initial de 1725 à 2215 cN/tex, en jouant simplement sur la température Tc et/ou sur la concentration en additif Ca de l'agent coagulant.

ESSAI 3

[0073] Dans ce troisième essai, une solution cristalline est préparée à partir de cellulose (24 %), d'acide orthophosphorique (70 %) et d'acide formique (6 %). Après mise en solution, la cellulose présente un DS de 20 % et un DP d'environ 480. Cette solution est ensuite filée comme indiqué pour l'essai 1, sauf indication différente, en utilisant divers agents coagulants, tous conformes à l'invention, dont la composition, la concentration en additif Ca ou la température Tc varient.

[0074] Les fibres en cellulose régénérée (DS entre 0 et 1,5 %) ainsi obtenues ont un titre d'environ 45 tex pour 250 filaments (soit 0,18 tex par filament en moyenne), et les propriétés suivantes:

- exemple 3A : avec 10 % d'éthanolamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; pH = 12,1 ; Tc = 20°C,

T = 43 cN/tex ;
Mi = 1855 cN/tex ;
Ar = 4,8 % .

- exemple 3B : avec 5 % de $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$; pH = 6,5 ; Tc = 20°C,

T = 41 cN/tex ;
Mi = 1805 cN/tex ;
Ar = 5,7 %.

- exemple 3C : avec 20 % de $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$; pH = 7 ;

$T_c = 20^\circ\text{C}$,

$T = 56 \text{ cN/tex}$;

$M_i = 2250 \text{ cN/tex}$;

$Ar = 4,8 \%$.

- exemple 3D : avec 10 % de $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$ plus 10 % de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{pH} = 7,8$; $T_c = 20^\circ\text{C}$,

$T = 52 \text{ cN/tex}$;

$M_i = 2135 \text{ cN/tex}$;

$Ar = 5,3 \%$.

- exemple 3E : avec 20 % de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{pH} = 8,2$; $T_c = 30^\circ\text{C}$,

$T = 51 \text{ cN/tex}$;

$M_i = 2035 \text{ cN/tex}$;

$Ar = 5,2 \%$.

ESSAI 4

[0075] Dans cet essai, une solution cristal-liquide de cellulose est préparée conformément à la description du chapitre II précédent et à la demande WO96/09356 précitée, à partir de 18 % de cellulose en poudre (DP initial 540), 65,5 % d'acide orthophosphorique et 16,5 % d'acide polyphosphorique (titrant 85 % en poids de P_2O_5), c'est-à-dire que la cellulose est dissoute directement dans le mélange d'acides sans passer par une étape de dérivation.

[0076] On peut procéder de la manière suivante: les deux acides sont préalablement mélangés, le mélange acide est refroidi à 0°C puis introduit dans un mélangeur à bras Z lui-même préalablement refroidi à -15°C ; puis la cellulose en poudre, préalablement séchée, est ajoutée et malaxée avec le mélange acide en maintenant la température du mélange à une valeur au plus égale à 15°C . Après mise en solution (0,5 h de mélangeage), la cellulose présente un DP de 450 environ. Cette solution est ensuite filée, sauf indication différente, comme indiqué pour l'essai 1 précédent à la différence près, notamment, qu'il n'y a pas d'étape de régénération. La température de filage est de 40°C , et celle de séchage de 90°C .

[0077] On obtient ainsi des fibres en cellulose non régénérée, i.e. obtenues directement par filage d'une solution de cellulose, sans passer par les étapes successives de dérivation de la cellulose, de filage d'une solution de dérivé cellulosique, puis de régénération des fibres de dérivé cellulosique.

[0078] Ces fibres en cellulose non régénérée ont un titre de 47 tex pour 250 filaments, et les propriétés mécaniques qui suivent:

- exemple 4A : avec un agent coagulant non conforme à l'invention constitué d'eau seule, à une température T_c de 20°C :

$T = 30 \text{ cN/tex}$;

$M_i = 1560 \text{ cN/tex}$;

$Ar = 6,4 \%$

- 5 - exemple 4B: avec 20 % de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{pH} = 8,2$; $T_c = 20^\circ\text{C}$,

$T = 45 \text{ cN/tex}$;

$M_i = 1895 \text{ cN/tex}$;

- 10 $Ar = 6,4 \%$.

[0079] On observe ici une augmentation de 50 % sur la ténacité et de 21 % sur le module initial.

- [0080]** En conséquence, on constate que les agents coagulants conformes à l'invention permettent d'obtenir des fibres cellulosiques, en cellulose régénérée ou en cellulose non régénérée, dont le module initial et la ténacité sont notablement supérieurs à ceux que l'on obtient en utilisant de l'eau seule comme agent coagulant.

- 20 **[0081]** Dans tous les exemples comparatifs précédents, la ténacité et le module initial sont tous deux augmentés d'au moins 20 % par rapport à ceux obtenus après une simple coagulation dans l'eau, le gain pouvant atteindre 50 % dans certains cas ; le module initial est très élevé, avec des valeurs pouvant dépasser 2000 cN/tex.

- 25 **[0082]** On a soumis des fibres cellulosiques de l'invention au test de barreau décrit au chapitre I précédent, et on a comparé leurs performances à la fois à celles de fibres rayonne conventionnelles, et à celles de fibres à très hautes propriétés mécaniques obtenues par filage de solutions cristal-liquide identiques à celles utilisées dans les quatre essais précédents, mais après coagulation dans l'acétone (conformément aux demandes WO85/05115 et WO96/09356 précitées).

- 30 **[0083]** Les fibres cellulosiques conformes à l'invention présentent une déchéance en force-rupture ΔF qui est toujours inférieure à 30 %, comprise généralement entre 5 et 25 %, alors que les fibres coagulées dans l'acétone, issues des mêmes solutions cristal-liquide, montrent une déchéance qui est supérieure à 30 %, en général comprise entre 35 et 45 %.

- 35 **[0084]** A titre d'exemple, après 350 cycles de fatigue au test de barreau, pour un taux de compression de 3,5 %, on a enregistré les déchéances de force-rupture suivantes:

- exemple 3C : $\Delta F = 12 \%$;

- exemple 3E : $\Delta F = 14 \%$;

- 40 - exemple 4B : $\Delta F = 25 \%$;

- fibre selon WO85/05115 ($T = 90 \text{ cN/tex}$; $M_i = 3050 \text{ cN/tex}$):

$\Delta F = 38 \%$;

- 45 - fibre selon WO96/09356 ($T = 95 \text{ cN/tex}$; $M_i = 2850 \text{ cN/tex}$):

$\Delta F = 42 \%$;

- fibres rayonne conventionnelles ($T = 43\text{-}48 \text{ cN/tex}$; $M_i = 900\text{-}1000 \text{ cN/tex}$):

$$\Delta F = 8-12\%.$$

[0085] Les fibres cellulosiques de l'invention ont donc une résistance à la fatigue nettement supérieure à celle enregistrée sur les fibres obtenues à partir des mêmes solutions cristal-liquide en matières cellulosiques, mais coagulées de manière connue dans de l'acétone. On a observé en outre que la fibrillation était diminuée sur les fibres de l'invention, par rapport à ces fibres antérieures coagulées dans l'acétone.

[0086] Ces fibres de l'invention se caractérisent par une combinaison de propriétés qui est nouvelle: ténacité égale ou supérieure, et résistance à la fatigue pratiquement équivalente à celle d'une fibre rayonne conventionnelle, le tout combiné à un module initial nettement supérieur à celui d'une telle fibre rayonne, pouvant atteindre 2000 cN/tex et plus.

[0087] Cette combinaison de caractéristiques est tout à fait inattendue pour l'homme du métier car une résistance à la fatigue pratiquement équivalente à celle d'une fibre rayonne conventionnelle - issue d'une phase non cristal-liquide - était jusqu'ici considérée comme impossible pour une fibre cellulosique à haut module issue d'une phase cristal-liquide.

[0088] De préférence, la fibre selon l'invention vérifie au moins l'une des relations suivantes:

- $T > 45$ cN/tex ;
- $M_i > 1500$ cN/tex ;
- $\Delta F < 15\%$,

et d'une manière encore plus préférentielle au moins l'une des relations suivantes:

- $T > 50$ cN/tex ;
- $M_i > 2000$ cN/tex .

[0089] Cette fibre selon l'invention est avantageusement une fibre en cellulose régénérée à partir de formiate de cellulose, le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate étant compris entre 0 et 2 %.

[0090] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples précédemment décrits.

[0091] C'est ainsi par exemple que différents constituants peuvent être éventuellement ajoutés aux constituants de base précédemment décrits (cellulose, acide formique, acides phosphoriques, agents coagulants), sans que l'esprit de l'invention soit modifié.

[0092] Les constituants supplémentaires, de préférence chimiquement non réactifs avec les constituants de base, peuvent être par exemple des plastifiants, des ensimages, des colorants, des polymères autres que la cellulose susceptibles éventuellement d'être estérifiés pendant la réalisation de la solution ; il peut s'agir également de produits permettant par exemple d'améliorer la filabilité des solutions de filage, les propriétés d'usage des fibres obtenues, l'adhésivité de ces fibres à une matrice de gomme.

[0093] Le terme "formiate de cellulose" utilisé dans ce document couvre les cas où les groupes hydroxyle de la cellulose sont substitués par d'autres groupes que les groupes formiate, en plus de ces derniers, par exemple des groupes esters, notamment des groupes acétate, le degré de substitution de la cellulose en ces autres groupes étant de préférence inférieur à 10 %.

[0094] Les termes "filage" ou "articles filés" doivent être pris dans un sens très général, ces termes concernant les fibres comme les films, qu'ils soient obtenus par extrusion, notamment à travers une filière, ou par coulée de solutions cristal-liquide en matières cellulosiques.

[0095] Pour conclure, en raison de leur niveau de propriétés et de leur procédé d'obtention simplifié, les fibres de l'invention présentent un intérêt industriel à la fois dans le domaine des fibres techniques et dans celui des fibres textiles.

20 Revendications

1. Agent coagulant aqueux pour solution cristal-liquide à base de matières cellulosiques, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins un additif soluble dans l'eau choisi dans le groupe constitué par l'ammoniac, les amines ou les sels de ces composés, l'additif étant tel que le pH dudit agent coagulant est supérieur à 6.
2. Agent coagulant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution cristal-liquide comporte au moins un acide.
3. Agent coagulant selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'additif est un sel de cet acide.
4. Agent coagulant selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'acide est choisi dans le groupe constitué par l'acide formique, l'acide acétique, les acides phosphoriques, ou les mélanges de ces acides.
5. Agent coagulant selon les revendications 3 et 4, **caractérisé en ce que** le sel est choisi dans le groupe constitué par les formiates, les acétates et les phosphates d'ammonium, les sels mixtes de ces composés, ou les mélanges de ces constituants.
6. Agent coagulant selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la solution de filage est à base de formiate de cellulose dissous dans au moins un acide phosphorique.
7. Agent coagulant selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** la solution de filage est à base de cellulose dissoute directement dans au moins un acide phosphorique.

8. Agent coagulant selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, **caractérisé en ce que** l'additif est l'orthophosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

9. Procédé de filage d'une solution cristal-liquide à base de matières cellulosiques, pour l'obtention d'un article filé, **caractérisé en ce qu'il** est mis en oeuvre avec un agent coagulant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Procédé de filage selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un procédé dit de "dry-jet-wet-spinning".

11. Procédé de filage selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce que** la profondeur d'agent coagulant, traversée par l'article filé en cours de formation, est supérieure à 20 mm.

12. Procédé de filage selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce que** la température de l'agent coagulant est supérieure à 10°C.

13. Fibre cellulosique ayant les caractéristiques suivantes :

- sa ténacité T est supérieure à 40 cN/tex ;
- son module initial en extension M_i est supérieur à 1200 cN/tex ;
- sa déchéance en force-rupture ΔF après 350 cycles de fatigue au test dit "test de barreau", sous un taux de compression de 3,5 % et une contrainte de tension de 0,25 cN/tex, est inférieure à 30 %.

14. Fibre selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie au moins l'une des relations suivantes:

- $T > 45$ cN/tex ;
- $M_i > 1500$ cN/tex ;
- $\Delta F < 15\%$.

15. Fibre selon la revendication 14, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie au moins l'une des relations suivantes:

- $T > 50$ cN/tex ;
- $M_i > 2000$ cN/tex.

16. Fibre selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, **caractérisée en ce qu'elle** est en cellulose régénérée à partir de formiate de cellulose, le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate étant compris entre 0 et 2 %.

17. Article en caoutchouc(s) ou en matière(s) plastique

(s), notamment enveloppe de pneumatique, renforcé par au moins une fibre cellulosique selon l'une quelconque des revendications 13 à 16.

Claims

1. An aqueous coagulating agent for a liquid-crystal solution based on cellulose materials, **characterised in that** it comprises at least one watersoluble additive, selected from the group consisting of ammonia, amines or the salts of these compounds, the additive being such that the pH of said coagulating agent is greater than 6.

2. A coagulating agent according to Claim 1, **characterised in that** the liquid-crystal solution comprises at least one acid.

3. A coagulating agent according to Claim 2, **characterised in that** the additive is a salt of this acid.

4. A coagulating agent according to Claim 2, **characterised in that** the acid is selected from the group consisting of formic acid, acetic acid, phosphoric acids or mixtures of these acids.

5. A coagulating agent according to Claims 3 and 4, **characterised in that** the salt is selected from the group consisting of formates, acetates and phosphates of ammonium, the mixed salts of these compounds or mixtures of these compounds.

6. A coagulating agent according to any one of Claims 4 or 5, **characterised in that** the spinning solution is based on cellulose formate dissolved in at least one phosphoric acid.

7. A coagulating agent according to any one of Claims 4 or 5, **characterised in that** the spinning solution is based on cellulose dissolved directly in at least one phosphoric acid.

8. A coagulating agent according to any one of Claims 6 or 7, **characterised in that** the additive is diammonium orthophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

9. A process for spinning a liquid-crystal solution based on cellulose materials, for obtaining a spun article, **characterised in that** it is implemented using a coagulating agent according to any one of Claims 1 to 8.

10. A spinning process according to Claim 9, **characterised in that** it is what is called a "dry-jet-wet-spinning" process.

11. A spinning process according to any one of Claims

9 or 10, **characterised in that** the depth of coagulating agent through which the spun article passes during formation is greater than 20 mm.

12. A spinning process according to any one of Claims 9 to 11, **characterised in that** the temperature of the coagulating agent is greater than 10°C.

13. A cellulose fibre having the following characteristics:

- its tenacity T is greater than 40 cN/tex;
- its initial tensile modulus Im is greater than 1200 cN/tex;
- its breaking load degeneration ΔF after 350 fatigue cycles in what is called the "bar test", at a compression ratio of 3.5% and a tensile stress of 0.25 cN/tex, is less than 30%.

14. A fibre according to Claim 13, **characterised in that** it complies with at least one of the following relationships:

- $T > 45$ cN/tex;
- $Im > 1500$ cN/tex;
- $\Delta F < 15\%$.

15. A fibre according to Claim 14, **characterised in that** it complies with at least one of the following relationships:

- $T > 50$ cN/tex;
- $Im > 2000$ cN/tex.

16. A fibre according to any one of Claims 13 to 15, **characterised in that** it is made of cellulose regenerated from cellulose formate, the degree of substitution of the cellulose with formate groups being between 0 and 2%.

17. An article made of rubber or of plastics material(s), in particular a tyre, reinforced by at least one cellulose fibre according to any one of Claims 13 to 16.

Patentansprüche

1. Wäßriges Koagulationsmittel für flüssigkristalline Lösungen auf der Basis von Cellulosematerial, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mindestens einen in Wasser löslichen Zusatzstoff umfasst, der unter Ammoniak, den Aminen oder den Salzen dieser Verbindungen ausgewählt ist, wobei der Zusatzstoff so gewählt ist, daß der pH-Wert des Koagulationsmittels über 6 liegt.

2. Koagulationsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die flüssigkristalline Lösung

mindestens eine Säure enthält.

3. Koagulationsmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Zusatzstoff ein Salz dieser Säure ist.

4. Koagulationsmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Säure unter Ameisensäure, Essigsäure, Phosphorsäuren oder den Gemischen dieser Säuren ausgewählt ist.

5. Koagulationsmittel nach den Ansprüchen 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Salz unter den Formiaten, Acetaten und Phosphaten von Ammonium, den gemischten Salzen dieser Verbindungen oder den Gemischen dieser Bestandteile ausgewählt ist.

6. Koagulationsmittel nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um eine Spinnlösung auf der Basis von Celluloseformiat handelt, das in mindestens einer Phosphorsäure gelöst ist.

7. Koagulationsmittel nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um eine Spinnlösung auf der Basis von Cellulose handelt, wobei die Cellulose unmittelbar in mindestens einer Phosphorsäure gelöst ist.

8. Koagulationsmittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Zusatzstoff das Diammoniumorthophosphat $(NH_4)_2HPO_4$ ist.

9. Verfahren zum Verspinnen einer flüssigkristallinen Lösung auf der Basis von Cellulosematerial zur Herstellung von versponnenen Gegenständen, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Koagulationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 eingesetzt wird.

10. Verfahren zum Verspinnen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um ein sogenanntes "dry-jet-wet-spinning"-Verfahren handelt.

11. Verfahren zum Verspinnen nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tiefe des Koagulationsmittels, die von dem versponnenen Artikel bei der Bildung durchquert wird, über 20 mm liegt.

12. Verfahren zum Verspinnen nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur des Koagulationsmittels über 10 °C liegt.

13. Cellulosefaser mit den folgenden Eigenschaften:

- ihre Bruchfestigkeit B_f liegt über 40 cN/tex;
- ihr anfangsbezogener Modul M_i liegt über 1200 cN/tex;
- die Abnahme der Reißkraft ΔF nach 350 Ermüdungszyklen im sogenannten "Stabtest" liegt bei einem Kompressionsgrad von 3,5 % und einer Zugspannung von 0,25 cN/tex unter 30 %. 5

14. Faser nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllt: 10

- $B_f > 45$ cN/tex;
- $M_i > 1500$ cN/tex;
- $\Delta F < 15$ %. 15

15. Faser nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllt: 20

- $B_f > 50$ cN/tex;
- $M_i > 2000$ cN/tex.

16. Faser nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie aus einer aus Celluloseformiat regenerierten Faser besteht, wobei der Grad der Substitution der Cellulose mit Formiatgruppen im Bereich von 0 bis 2 % liegt. 25

17. Gegenstand aus Kautschuk(en) oder Kunststoff (en), insbesondere ein Luftreifen, der mit mindestens einer Cellulosefaser nach einem der Ansprüche 13 bis 16 verstärkt ist. 30

35

40

45

50

55